

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر، شهرستان انزلی: ارزیابی سمیت و شناسایی منشأ

رخساره عظیمی یانچشمه^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^۲، ثمر مرتضوی^۳

پذیرش ۹۲/۹/۲۸

(دریافت ۹۱/۱۲/۱۴)

چکیده

در سال‌های اخیر، سواحل دریای خزر متحمل فشارهای شدید انسانی به‌ویژه به‌علت ورود آلاینده‌های نفتی ناشی از فعالیت‌های استخراجی و پالایش نفت و تخلیه فاضلاب‌های خانگی و صنعتی شده و دچار خسارات جدی شده است. هدف از این مطالعه، تعیین منشأ و سطوح یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های نفتی، یعنی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در سواحل جنوبی دریای خزر (شهرستان انزلی) و مقایسه آن با استانداردهای موجود، به‌منظور کسب اطلاعات پایه برای اتخاذ فعالیت مدیریتی صحیح بود. به این منظور نه نمونه رسوب سطحی از این ناحیه برای آنالیز این آلاینده‌ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی با طیف‌سنج جرمی جمع‌آوری شد. غلظت‌های مجموع PAHs در گستره ۷۳۶ تا ۹۰۰۹ نانوگرم بر گرم وزن خشک، همراه با تمایل افزایشی به‌سمت غرب تعیین شد. همچنین منشأ این ترکیبات با به‌کارگیری شاخص‌های متعدد، پتروژنیک تشخیص داده شد. در مقایسه با راهبردهای کیفی رسوب فلوریدا، TELs/PELs، سطوح نیمی از ترکیبات PAHs متجاوز از TELs و غلظت ترکیبات نفتالن، فلورن و فنانترن در برخی ایستگاه‌ها متجاوز از PELs به‌دست آمد که احتمالاً منجر به آثار سمی حاد خواهند شد؛ اما در مقایسه با راهبردهای ایالات متحده ERLs/ERMs، اغلب ترکیبات در اکثریت ایستگاه‌ها، سطوح کمتر از ERLs را نشان دادند. در نتیجه به‌کارگیری راهبردهای کیفی ایالت فلوریدا روش محافظه‌کارانه‌تری برای حمایت از موجودات زنده ساکن رسوب است.

واژه‌های کلیدی: PAHs، دریای خزر، شهرستان انزلی، SQGs

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from the Southern Shores of the Caspian Sea, Anzali City: Toxicity Assessment and Source Identification

R. Azimi-Yancheshmeh¹, A.R. Riyahi Bakhtiyari², S. Mortazavi³

(Received March 4, 2013

Accepted Dec. 19, 2013)

Abstract

The Caspian Sea has recently experienced great damages due to intense pressure from human activities, petroleum contaminant discharges from oil extraction and refining activities, and domestic and industrial wastewaters discharged into the environment. The aim of this study was to determine the sources and levels of one of the most dangerous oil pollutants – polycyclic aromatic hydrocarbons – in the southern shores of the Caspian Sea (Anzali City). The data would be compared with standard PAHs concentrations in order to derive the information required for designing appropriate management measures. For the purposes of this study, nine surface sediment samples were collected from the experimental field and gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the samples for their contaminants. The total PAHs concentrations ranged from 736 to 9009 ng g⁻¹d.w with an increasing trend along the east-west direction. Also, multiple indexes were used to detect the petrogenic origin of these compounds. Compared with sediment quality guidelines

1. MSc Student, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor
2. Ass. Prof. of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor (Corresponding Author) (+98 122) 6253101-3 riyahi@modares.ac.ir
3. Instructor, Faculty of Environment, Malayer University, Malayer

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
- ۲- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور (نویسنده مسئول) ۰۱۲۲-۶۲۵۳۱۰۱-۳ riyahi@modares.ac.ir
- ۳- مربی، دانشکده محیط زیست، دانشگاه ملایر

(SQGs) of Florida (TELs/PELs), the levels for half the PAH compounds exceeded TELs. Moreover, naphthalene, fluorine, and phenanthrene concentrations exceeded the PELs in some stations, indicating likely acute toxic effects. However, comparison with sediment quality guidelines (SQGs) of the United States (TELs/PELs) revealed that most of the compounds at the stations investigated were lower than ERLs. It was concluded that the quality guidelines of the Florida State are more conservative for protecting the biotic organisms in the region.

Keywords: PAHs, Caspian Sea, Anzali City, SQGs.

۱- مقدمه

در میان ترکیبات آلی، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) آلاینده‌های محیط زیستی گسترده‌ای هستند، که به دلیل سرطان‌زا و جهش‌زا بودن، نگرانی‌های زیادی را به وجود می‌آورند. با وجود اینکه بخش قابل ملاحظه‌ای از هیدروکربن‌های وارد شده به محیط آبی از راه تبخیر حذف می‌شوند، اما اکثر آنها در آب توزیع می‌شوند و به دلیل خاصیت چربی‌دوستی در رسوب تجمع می‌یابند و از راه زنجیره غذایی منتقل می‌شوند و نهایتاً به انسان می‌رسند [۱]. قرارگیری در معرض این آلاینده‌ها می‌تواند منجر به مرگ موجودات زنده آبی شود و آثار مضر از جمله کاهش تولید مثل، رشد غیر مناسب، مشکل در مکانیسم تغذیه و کاهش قدرت دفاعی در مقابل بیماری‌ها را موجب شود [۲]. اگرچه این ترکیبات می‌توانند ناشی از منشأ طبیعی نیز باشند، اما بیشتر آنها به‌عنوان آلودگی طبقه‌بندی می‌شوند و عمدتاً ناشی از ورودی‌های انسانی هستند. فعالیت‌هایی همچون صنایع، کشاورزی و توریسم به‌همراه جمعیت و آلودگی مرتبط با شهر (تخلیه‌های فاضلابی و رواناب شهری) و کشتیرانی منابع عمده این آلاینده‌ها هستند [۳ و ۴]. آلودگی هیدروکربنی، نگرانی عمده‌ای را در رابطه با منابع طبیعی که در موارد بسیاری حافظ اقتصاد منطقه‌ای هستند، ایجاد می‌کند. تخریب اکوسیستم باعث مشکلات محیط زیستی و معضلات اقتصادی-اجتماعی متعاقب آن می‌شود [۵].

دریای خزر به‌عنوان بزرگ‌ترین پیکره آبی محصور در خشکی جهان، تقریباً ۷۰۰۰ کیلومتر خط ساحلی در امتداد پنج کشور حاشیه‌ای آن دارد. این کشورها عبارت‌اند از ایران، جمهوری آذربایجان، روسیه، قزاقستان و ترکمنستان. از این مقدار، ۸۱۳ کیلومتر در بخش جنوبی آن و در محدوده ایران قرار دارد [۶ و ۷]. طی سال‌های اخیر دریای خزر مورد بهره‌برداری شدید کشورهای پیرامون قرار گرفته دچار مخاطرات محیط زیستی جدی به‌ویژه از جانب آلاینده‌های نفتی شده است که بازسازی و احیای مجدد آن برای بهبود کیفیت اکوسیستم نیازمند صرف وقت، هزینه و انرژی بسیار است [۷ و ۸]. اکثر ذخایر نفتی آذربایجان و حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد ذخایر نفتی بالقوه قزاقستان و ترکمنستان کنار ساحل واقع

شده‌اند. ایران در حال حاضر تولیدات گاز طبیعی و نفت در منطقه دریای خزر ندارد؛ اما به‌طور بالقوه ذخایر مهمی دارد. همچنین مسیر جنوبی انتقال انرژی، در حوزه دریای خزر از ایران می‌گذرد [۹]. از طرفی رشد روزافزون جمعیت و فعالیت‌های صنعتی در شهرهای حاشیه دریای خزر، مستقیماً یا از راه رودخانه‌های این مناطق به‌خصوص رودخانه ولگا، منجر به ریزش حجم بالایی از فاضلاب‌های خانگی، صنعتی و کشاورزی به دریای خزر شده است [۸، ۱۰ و ۱۱]. این منابع زمین-پایه با زمین‌های نفتی ساحلی، رفت و آمد نفت‌کش‌ها و خطوط لوله عبوری از دریای خزر منشأ اصلی آلودگی در دریای خزر محسوب می‌شوند که مقادیر زیادی ضایعات سمی، رواناب و ریزش‌های نفتی را به دریای خزر وارد می‌کنند [۹]. محبوس بودن این دریاچه در خشکی به تجمع آلاینده‌های ناشی از منابع متعدد در رسوبات یا آب و نهایتاً انتقال به موجودات ساکن در این دریاچه از راه زنجیره غذایی منجر می‌شود. همچنین این آلاینده‌ها سریعاً توسط حرکت امواج و جریان‌های آبی به بخش‌های دیگر این دریاچه منتقل می‌شوند و سایر نواحی را آلوده می‌کنند [۷ و ۱۱]. بنابراین نظارت دقیق و مستمر بر آلودگی‌های وارد شده به دریا ضروری است. نظارت بر سلامت اکوسیستم‌های ساحلی در سطح جهان با به‌کارگیری معیارهایی از سطوح آلاینده‌ها و داده‌های مربوط به سیستم‌های بیولوژیکی صورت می‌گیرد. رسوبات، بخش مهمی از محیط‌های آبی و ذخیره‌گاه نهایی آلاینده‌های وارد شده به اکوسیستم‌های آبی هستند. این آلاینده‌ها به‌همراه محصولات ناشی از تجزیه زیستی آنها می‌توانند در محیط تجمع و به‌طور بالقوه سلامت اکوسیستم را تهدید کنند. از این رو راهبردهای کیفی رسوب^۱ به‌منظور فراهم نمودن داده‌های کمی برای حمایت از حیات آبی در مقابل آثار مضر، بر پایه شواهد قوی علمی طراحی شده‌اند. این شواهد از بررسی داده‌های سم‌شناسی بر اساس مطالعات میدانی و آزمایشگاهی جمع‌آوری شده‌اند. ارزیابی‌های سمیت‌شناسی منجر به ایجاد معیارهایی برای تعیین سطوحی از آلاینده‌ها می‌شوند که بر موجودات زنده آبی تأثیر مضر نداشته باشند [۱۲].

¹ Sediment Quality Guidelines (SQGs)

جدول ۱- مکان‌های نمونه‌برداری نمونه‌های رسوب در منطقه ساحلی انزلی و غلظت Σ PAHs ($\text{ng g}^{-1} \text{d.w.}$) در ایستگاه‌های مختلف

ایستگاه‌های نمونه برداری	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی
S _۱	۳۷° ۲۹' ۲۹۳" N	۴۹° ۲۵' ۱۰۷" E
S _۲	۳۷° ۲۹' ۳۲۳" N	۴۹° ۲۴' ۹۴۵" E
S _۳	۳۷° ۲۹' ۳۸۳" N	۴۹° ۲۴' ۷۱۲" E
S _۴	۳۷° ۲۹' ۴۱۰" N	۴۹° ۲۴' ۵۹۶" E
S _۵	۳۷° ۲۹' ۳۷۷" N	۴۹° ۲۹' ۶۰۹" E
S _۶	۳۷° ۲۹' ۴۶۸" N	۴۹° ۲۴' ۳۳۷" E
S _۷	۳۷° ۲۸' ۹۴۵" N	۴۹° ۲۶' ۴۷۹" E
S _۸	۳۷° ۲۹' ۰۳۴" N	۴۹° ۲۶' ۱۹۳" E
S _۹	۳۷° ۲۹' ۱۹۴" N	۴۹° ۲۵' ۲۷۲" E

آنالیز شیمیایی شامل استخراج، جداسازی و پاکسازی، طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی سیلیکاژلی و در نهایت کروماتوگرافی گازی با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی^۱ آجیلنت^۲ مدل A ۷۸۹۰ ساخت کشور امریکا به همراه طیف سنج جرمی Agilent Technologies بود [۱۵، ۱۶ و ۱۷]. استخراج مواد آلی با استفاده از دستگاه سوکسله با میزان ۲۷۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان^۳ به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. برای حذف گوگرد از نمونه‌ها، از چند قطعه مس فعال شده استفاده شد. فعال کردن این قطعات مس با استفاده از اسید کلریدریک ۶ نرمال، آب دیونیزه و حلال‌های آلی متانول، n-هگزان و دی‌کلرومتان انجام شد. این قطعات تا حذف کامل گوگرد در نمونه باقی ماندند و در صورت لزوم مجدداً اضافه شدند. سپس با استفاده از دستگاه تبخیرکننده دوار^۴ نمونه‌ها تا میزان ۲ میلی‌لیتر تغلیظ شدند. پس از تغلیظ، طی دو مرحله، نمونه‌ها از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژلی برای پاکسازی و جداسازی ترکیبات غیر قطبی عبور داده شدند. طی کروماتوگرافی ستونی مرحله اول، ترکیبات غیر قطبی شامل PAHs، LABS^۵ و آلکان‌های نرمال از سایر ترکیبات قطبی با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان به نسبت حجمی ۱:۳ جدا شدند. در این مرحله از سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده با آب استفاده شد.

¹ Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS)

² Agilent

³ Dichloromethane (DCM)

⁴ Rotary Evaporator

⁵ Linear Alkyl Benzenes

طی سال‌های اخیر آگاهی عمومی از کیفیت آب‌های ساحلی، به‌خاطر اطلاعات منتشر شده بسیار برای این سیستم‌ها افزایش یافته است؛ اما تاکنون مطالعات محدودی در این زمینه در آب‌های ساحلی ایران انجام شده است [۱۳ و ۱۴]. این پژوهش با هدف تعیین سطوح و منشأ ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای و نیز ارزیابی کیفی آب‌های ساحلی در محدوده شهرستان انزلی به‌منظور دستیابی به اطلاعات پایه برای اتخاذ فعالیت مدیریتی مناسب در این اکوسیستم ارزشمند انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- نمونه‌برداری

تعداد نه نمونه رسوب سطحی به‌طور تصادفی و با استفاده از گرب و ون‌وین از سواحل دریای خزر در مجاورت شهرستان انزلی جمع‌آوری و پس از قرارگیری در پوشش‌های آلومینیومی توسط کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه منتقل شد (شکل ۱). این نمونه‌ها تا زمان شروع آنالیز شیمیایی در دمای ۲۰- درجه سلسیوس نگه داشته شدند. جدول ۱ موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری رسوبات را نشان می‌دهد.

۲-۲- آنالیز شیمیایی

ابتدا نمونه‌های رسوب توسط دستگاه فریز درایر خشک و سپس هموژن شدند. حدود ۱۰ گرم از نمونه به‌طور دقیق با ترازو توزین و برای استخراج مواد آلی در مرحله بعد کنار گذاشته شد. قبل از استخراج، تمام ظروف مورد استفاده به مدت یک شبانه‌روز در آب و کف فراوان غوطه‌ور شدند و سپس برای زدودن آلودگی‌های آلی با آب دیونیزه و به‌ترتیب با حلال‌های آلی متانول، استون و n-هگزان سه مرتبه شستشو شدند. سپس به مدت چهار ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. روش



شکل ۱- ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سواحل جنوبی دریای خزر واقع در شهرستان انزلی

که برای این کار، سیلیکاژل ابتدا به مدت چهار ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و سپس دو ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس در کوره نابترم^۱ مدل L5/11/B 170 ساخت آلمان، فعال و سپس به نسبت وزنی ۵ درصد با آب غیر فعال شد. قطر داخلی ستون در این مرحله ۰/۹ سانتی متر و ارتفاع سیلیکاژل ۹ سانتی متر بود. برای کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم، نمونه‌های حاصل از کروماتوگرافی ستونی مرحله اول با استفاده از تبخیرکننده دوار مجدداً تا ۱ میلی‌لیتر تغلیظ شدند. برای جداسازی ترکیبات PAHs از ۱۴ میلی‌لیتر مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان به نسبت حجمی ۱:۳ استفاده شد. در این مرحله از ستون کروماتوگرافی با قطر داخلی ۴/۷ میلی‌متر استفاده شد و سیلیکاژل مورد استفاده تا ارتفاع ۱۸ سانتی‌متری داخل ستون ریخته شد. بخش جدا شده PAHs حلال پرانی و به ویال ۱/۵ میلی‌لیتر منتقل شد. نمونه‌های موجود در ویال با جریان ملایم گاز نیتروژن خشک شد. سپس نمونه‌ها به دستگاه GC-MS تزریق شدند.

۲-۳- آنالیز کنترل کیفی

پس از انجام مرحله استخراج میزان ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت ۱۰۰ نانوگرم بر گرم شامل ترکیبات PAH دوتریت شده^۲ برای تخمین میزان هدرروی نمونه، طی مراحل آماده‌سازی به نمونه‌ها اضافه شد. میانگین راندمان استانداردهای ساروگیت از ۸۵ تا ۱۱۲ درصد محاسبه شد. غلظت‌های حاصل، به ریکاوری به دست آمده تصحیح و غلظت‌های واقعی محاسبه شدند. برای تصحیح خطای تزریق و آنالیز کمی ترکیبات به وسیله GC-MS، ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی پاراترفنیل-d_{۱۴} (p-terphenyl-d_{۱۴}) قبل از تزریق به ویال‌های حاوی نمونه اضافه شد.

۲-۴- آنالیز کربن آلی کل^۳ در رسوبات

اندازه‌گیری مواد آلی به روش کاهش وزن در نتیجه احتراق^۴ انجام شد. مزیت این روش نسبت به دیگر روش‌های موجود دقت، صحت و سرعت بیشتر آن است [۱۸، ۱۹ و ۲۰]. به این منظور حدود ۱ گرم از نمونه خشک شده با فریز درایر در بوتله چینی قرار داده شد و بوتله حاوی نمونه به دقت توزین و به مدت شش ساعت در کوره و در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس مجدداً بوتله چینی محتوی نمونه وزن شد. از اختلاف بین وزن نمونه خشک

قبل و بعد از قرارگیری در کوره، مقدار کربن آلی کل به دست آمد. برای تعیین همبستگی بین غلظت PAHs و TOC پس از نرمال‌سازی داده‌ها از آزمون همبستگی پیرسون با به‌کارگیری نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۷ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر

غلظت ترکیبات انفرادی PAH و مجموع PAHs در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. مجموع غلظت ترکیبات PAHs در گستره ۷۳۶ (ایستگاه S_۴) تا ۹۰۰۹ (ایستگاه S_۹) نانوگرم بر گرم وزن خشک (میانگین ng g⁻¹ d.w. ۲۹۵۱) همراه با تمایل افزایش‌دهی از سمت شرق به غرب سواحل بندر انزلی تعیین شدند.

تلسا و همکاران در مطالعه جامع خود بر روی رسوبات ساحلی دریای خزر، غلظت ترکیبات PAHs را در ایستگاه‌های واقع در محدوده ساحلی ایران، ۹۴ تا ۱۷۸۹ نانوگرم بر گرم وزن خشک با منشأ پتروژنیک تعیین کردند. این میزان نسبت به سواحل روسیه با ۶ تا ۳۴۵ نانوگرم بر گرم وزن خشک، قزاقستان با ۷ تا ۲۹۴ نانوگرم بر گرم وزن خشک و ترکمنستان با ۸۴ تا ۲۳۷ نانوگرم بر گرم وزن خشک، بیشتر است؛ اما در مقابل مقادیر تعیین شده در سواحل آذربایجان با ۳۳۸ تا ۲۹۸۸ نانوگرم بر گرم وزن خشک، کمتر است [۹].

داده‌های حاصل از مطالعه کنونی تقریباً در گستره داده‌های مربوط به خلیج باکو واقع در آذربایجان است. این نتیجه ممکن است به دلیل تأثیرپذیری سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده شهرستان انزلی، از فعالیت‌های نفتی آذربایجان باشد؛ زیرا آلاینده‌های ناشی از کشور آذربایجان، به وسیله جریان سیکلون دریای خزر به سواحل غربی ایران راه می‌یابند. در مطالعه‌ای دیگر، غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک موجود در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان‌های مازندران و گلستان ۱۲۰۰ تا ۵۶۰۰ نانوگرم بر گرم وزن خشک تعیین شد، که تقریباً قابل مقایسه با مطالعه کنونی است [۱۳]. همچنین محمدی‌زاده و همکاران، غلظت PAHs را در رسوبات ساحلی دریای خزر در محدوده شهرهای ساری، بهشهر، بابلسر و نوشهر در گستره ۱۲ تا ۴۵۳ نانوگرم بر گرم وزن خشک با منشأ پتروژنیک در همه نواحی بجز ساری تعیین کردند. در شهرستان ساری به دلیل مجاورت با نیروگاه نکا، منشأ پتروژنیک ناشی از فرایندهای حرارتی تشخیص

^۱ Nabertherm GmbH

^۲ Naphtalene-d_۸, Anthracene-d_{۱۰}, Chrysene-d_{۱۲}, Perylene-d_{۱۲}

^۳ Total Organic Carbon (TOC)

^۴ Loss on Ignition (LOI)

داده شد [۱۴].

در این مطالعه ترکیبات PAHs با وزن مولکولی کم، بیش از ۶۰ درصد کل ترکیبات PAH را در همه ایستگاه‌ها تشکیل دادند. همچنین نسبت LMW/HMW در گستره ۱/۶ تا ۸/۹ قرار گرفت. بنابراین برای تمامی ایستگاه‌ها با استفاده از این نسبت، منشأ پتروژنیک تشخیص داده شد.

PAHs مادری با ثبات ترمودینامیکی کمتر، تمایل به تجزیه سریع‌تر در محیط در مقایسه با هم‌جرمان مولی خود دارند. در نتیجه کاهش نسبت بین PAHs پایدار و ایزومرهای ناپایدارتر بسته به منشأ وجود دارد. مواد نفتی اغلب دارای فنانترن، پیرن، کرایزن و بنزو (ghi) پرین بیشتری نسبت به ایزومرهای خود یعنی آنتراسن، فلورانتن، بنزو (a) آنتراسن و ایندنو (cd) پیرن هستند. بنابراین نسبت Phe/Ant بزرگ‌تر از ۱۰، عموماً نشان دهنده منشأ پتروژنیک برای این ترکیبات است [۲۲ و ۲۳]. مقادیر به دست آمده از این نسبت (بالای ۱۰) تأیید بیشتری بر منشأ پتروژنیک ترکیبات PAHs در نواحی مطالعه شده است. ایزومرهای BaA و Chr در مقادیر کمتری در محصولات نفتی تصفیه شده حضور دارند و معمولاً در غلظت‌های بالاتری در بخش‌های سنگین‌تر همچون آسفالت، بیتومن و زغال دیده می‌شوند. این ترکیبات همچنین در سوزاندن سوخت‌های فسیلی و بیومس ایجاد می‌شوند. مقادیر Benzo (a) anthracene/BaA+Chrysene بزرگ‌تر از ۰/۵ برای این نسبت نشان دهنده منشأ پتروژنیک و مقادیر کوچک‌تر از ۰/۵ نشان دهنده منشأ پتروژنیک است [۲۴ و ۲۵]. مقادیر حاصل از نسبت بالا در گستره ۰/۵ تا ۰/۲ قرار گرفت که شاهدهی دیگر بر صحت منشأ نفتی برای رسوبات منطقه است.

فلورانتن و پیرن معمولاً به عنوان محصولات پتروژنیک ناشی از چگالش (میعان) با درجه حرارت بالا ترکیبات آروماتیک با وزن مولکولی پایین در نظر گرفته می‌شوند. نسبت‌های کمتر از ۰/۴ برای شاخص FI/(FL+Py) معمولاً آلودگی پتروژنیک را نشان می‌دهد. در حالی که نسبت FI/(FL+Py) بزرگ‌تر از ۰/۵ مشخصه PAHs ناشی از احتراق علفزار، چوب و زغال سنگ و FI/(FL+Py) بین ۰/۴ و ۰/۵ ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی مایع هستند [۲۲ و ۲۶]. محاسبه این نسبت در ایستگاه‌های بررسی شده (محدوده ۰/۳ تا ۰/۴)، تأیید محکم‌تری بر منشأ پتروژنیک ترکیبات مطالعه شده است.

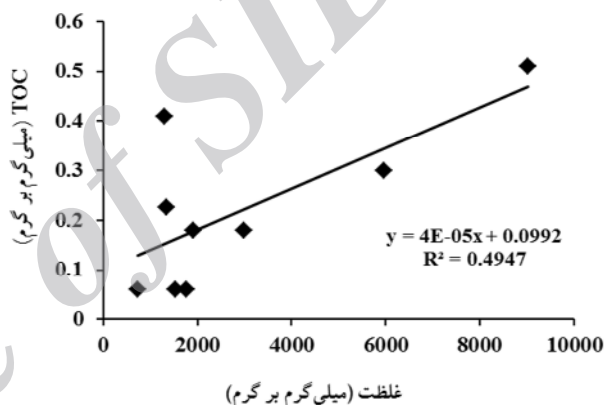
شاخص دیگر استفاده شده در پژوهش حاضر ΣMP/P بود. نسبت بین ایزومرهای آلکیلی PAH و PAHs والدی معمولاً برای به دست آوردن اطلاعات در رابطه با منابع انسانی به کار می‌رود.

برتری ایزومرهای آلکی دارنده نفتالن، فنانترن و دی‌بنزوتیوفن بر ترکیبات والدی منشأ پتروژنیک PAH را نشان می‌دهند. نسبت ΣMP/P کوچک‌تر از یک، نمایانگر خروجی‌های ناشی از

ماهیت رسوبات بر روی توزیع و غلظت PAHs تأثیر می‌گذارد؛ یعنی غلظت این ترکیبات در رسوبات متأثر از ترکیب شیمیایی رسوبات، همچون محتوای ماده آلی و رس است. رسوبات با محتوای بالای TOC دارای مقادیر زیادی از ترکیبات PAH هستند [۲۱]. در این مطالعه نیز همان‌طور که انتظار می‌رفت، همبستگی مثبت و معنی‌داری بین غلظت ترکیبات PAHs و TOC در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر دیده شد (شکل ۲).

۲-۳- شناسایی منشأ PAHs به وسیله نسبت‌های تشخیصی

شناسایی و تشخیص منابع احتمالی، روش بسیار مهمی برای درک سرنوشت مواد آلاینده برای کنترل و مدیریت ورود آنها و انجام اقدامات احیایی ضروری در این زمینه است. به این منظور در این پژوهش همچنان که در جدول ۲ دیده می‌شود، از چندین شاخص



شکل ۲- همبستگی بین غلظت PAHs بر حسب نانوگرم بر گرم و کربن آلی کل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، در رسوبات ساحلی جنوب دریای خزر

مولکولی استفاده شد. نگرش کلی برای تمایز بین منشأ پتروژنیک و پتروژنیک PAHs می‌تواند به وسیله مقایسه میان ترکیبات با وزن مولکولی کم^۱ و ترکیبات با وزن مولکولی بالا^۲ حاصل شود. آلودگی پتروژنیک به وسیله غلبه PAHs با وزن مولکولی کم شناسایی می‌شود. در حالی که PAHs با وزن مولکولی زیاد در آلودگی پتروژنیک غالب هستند. بنابراین مقادیر LMW/HMW کوچک‌تر از ۱ نشان دهنده منشأ پتروژنیک آلودگی است و مقادیر LMW/HMW بزرگ‌تر از ۱ نشان دهنده منشأ پتروژنیک است؛ زیرا بلوغ مواد آلی در درجه حرارت نسبتاً پایین در طی مقیاس‌های زمانی فرازمین‌شناختی، منجر به غلبه PAHs با وزن مولکولی کم (مانند فنانترن، آنتراسن، پیرن) بر PAHs با وزن مولکولی زیاد می‌شود؛ زیرا این ترکیبات ثبات ترمودینامیکی بیشتری دارند [۲۲].

^۱ Low-Molecular-Weight (LMW)

^۲ High-Molecular-Weight (HMW)

جدول ۲- غلظت ترکیبات انفرادی PAH و مجموع PAHs به همراه نسبت‌های تشخیصی در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر

S _۹	S _۸	S _۷	S _۶	S _۵	S _۴	S _۳	S _۲	S _۱	PAHs (ng g ⁻¹ d.w.)
۳۲۹/۴	۲۱۴/۹	۵۹/۳	۴۹۲/۲	۵۰/۰	۲۳/۳	۲۶/۱	۶/۶	۴۹/۳	NAP
۱۱۴/۱	۵۲/۵	۶۳/۸	۹۴/۶	۴۹/۲	۲۶/۵	۱۱/۴	۱۲/۵	۲۶/۷	ANY
۴۵/۲	۲۹/۱	۲۸/۰	۳۷/۶	۲۲/۸	۷/۹	۷/۹	۳/۲	۱۱/۲	ANA
۲۶۹/۷	۱۳۸/۴	۱۸۳/۶	۲۰۹/۴	۱۰۰/۰	۴۹/۹	۵۰/۰	۳۳/۰	۶۶/۲	FLU
۱۱۰۴/۵	۳۴۰/۴	۸۸۶/۳	۴۴۰/۳	۳۰۶/۹	۱۴۱/۴	۳۲۷/۵	۱۹۸/۳	۲۰۶/۳	PHE
۹۸/۹	۱۹/۶	۷۹/۳	۴۱/۵	۲۰/۵	۱۲/۰	۲۱/۷	۱۹/۴	۱۲/۹	ANT
۱۵۳۳/۴	۳۶۶/۰	۶۷۰/۲	۴۱۱/۷	۱۷۰/۸	۷۱/۰	۳۱۹/۵	۱۷۹/۴	۳۷۷/۲	3-MP
۱۹۱۰/۲	۲۶۱/۲	۸۹۹/۲	۴۰۴/۴	۲۳۹/۴	۸۶/۹	۴۴۸/۸	۲۷۳/۲	۱۷۹/۳	2-MP
۹۰/۷	۷/۰	۴۳/۳	۵۰/۴	۱۶/۲	۶/۸	۱۷/۴	۳۱/۳	۶/۹	2-MA
۷۷۵/۲	۵۷/۹	۲۷۸/۷	۱۳۳/۲	۵۸/۵	۲۲/۹	۱۲۶/۶	۷۲/۹	۳۹/۳	9-MP
۵۶۷/۰	۵۵/۰	۲۲۴/۷	۹۹/۶	۵۱/۷	۲۴/۹	۱۱۶/۵	۶۶/۲	۴۸/۷	1-MP
۲۷۸/۰	۴۰/۰۹	۲۶۰/۱	۱۰۷/۲	۵۲/۲	۵۷/۰	۶۶/۲	۴۷/۱	۳۳/۵	FLT
۵۹۳/۰	۷۰/۷	۴۶۰/۰	۱۶۲/۸	۸۰/۴	۸۰/۴	۱۱۶/۵	۷۱/۲	۵۸/۷	PYR
۴۳۸/۳	۳۷/۲	۳۷۶/۷	۹۰/۸	۶۶/۶	۵۴/۵	۷۷/۰	۵۳/۹	۳۸/۵	CHR
۳۰/۷	۶/۵	۳۸/۴	۱۲/۸	۵/۷	۳/۰	۸/۴	۴/۲	۱۱/۰	BaA
۳۷/۵	۸/۰	۲۴/۰	۱۳/۵	۱۸/۶	۱۰/۵	۱۲/۸	۱۴/۸	۱۴/۱	BKF
۵۴/۵	۹/۴	۶۰/۰	۳۲/۳	۲۵/۳	۷/۸	۲۹/۹	۲۵/۱	۱۱/۹	BbF
۶۷/۷۴	۱۹/۶	۴۰/۰	۹/۸	۲۹/۷	۱۵/۲	۳۸/۰	۹/۱	۱۳/۹	DBA
۴۵۱/۵	۷/۶	۳۴۹/۳	۳۲/۲	۱۷/۹	۴/۴	۴۶/۰	۱۲/۳	۵/۰	BeP
۱۲۲/۷	۸/۲	۱۷۶/۲	۲۰/۶	۱۷/۵	۹/۷	۱۸/۳	۲۴/۴	۱۴/۰	BaP
۵۴/۷	۴/۰۹	۲۹/۸	۱۶/۲	۹۷/۱	۱۶/۸	۴/۱	۱۱۵/۶	۱۲۱/۵	PER
۳۴/۰	۴/۰۵	۶۸۶/۷	۶۴/۲	۳۴/۳	۲/۶	۲۳/۸	۱۷/۹	۶/۴	BPE
۷/۸	۰/۸۷	۴۳/۹	۹/۴	۷/۲	۰/۶	۵/۱	۳/۰	۱/۱	IPY
۹۰۰۹	۱۷۵۸	۵۹۶۴	۲۹۸۷	۱۵۳۸	۷۳۶	۱۹۱۹	۱۲۹۴	۱۳۵۳	ΣPAHs
۰/۵۱	۰/۰۶	۰/۳۰	۰/۱۸	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۱۸	۰/۴۱	۰/۲۲	TOC
۴	۲	۲	۲	۲	۱	۳	۳	۳	MP/P
۳/۷۶	۸/۹۸	۱/۶	۵/۴۲	۲/۸۴	۲/۵۸	۴/۰۵	۲/۶۸	۳/۵۷	LMW/HMW
۱۱/۱۶	۱۷/۳۶	۱۱/۱۷	۱۰/۵۹	۱۴/۹۹	۱۱/۷۵	۱۵/۱۱	۱۰/۲۲	۱۵/۹۳	Phe/Ant
۰/۳۱	۰/۳۶	۰/۳۶	۰/۳۹	۰/۳۹	۰/۴۱	۰/۳۶	۰/۳۹	۰/۳۶	Fl/Fl+Pyr
۰/۰۷	۰/۱۷	۰/۱۰	۰/۱۴	۰/۰۸	۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۰۷	۰/۲۸	BaA/Chr
۰/۱۸	۰/۱۷	۰/۰۶	۰/۱۲	۰/۱۷	۰/۱۹	۰/۱۷	۰/۱۴	۰/۱۴	IP/IP+Bghi
۰/۰۶	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۰۷	۰/۰۵	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۲۲	BaA/BaA+Chr
۰/۴۶	۰/۵۶	۰/۵۶	۰/۶۵	۰/۶۴	۰/۷۰	۰/۵۶	۰/۶۶	۰/۵۷	Fl/Pyr
۰/۰۸	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۸	۰/۰۵	An/An+Phe
۱۴/۲۶	۵/۷۳	۹/۸۲	۷/۱۰	۱۱/۷۳	۱۸/۲۷	۹/۱۹	۱۲/۸۷	۳/۵۱	Chr/BaA

منابع احتراقی ساکن با دمای بالا و مقادیر بین ۱ تا ۸ برای این نسبت، نماینده منابع متحرک یا مواد آلی فسیلی نسوخته است [۲۳، ۲۷ و ۲۸]. در این مطالعه مقادیر از گستره ۱ تا ۴ برای این نسبت به دست آمد که باز هم نشانگر منشأ پتروژنیک برای ترکیبات PAHS در منطقه است. در مجموع، نسبت‌های تشخیصی به‌کار رفته در این مطالعه توافق خوبی داشتند که غلبه عمده منشأ پتروژنیک در بخش ساحلی محدوده شهرستان انزلی را تأیید می‌کند و این نتیجه موافق با نتایج مطالعات پیشین در دیگر بخش‌های ساحلی دریای خزر است [۹ و ۱۴].

۳-۳- ارزیابی مخاطرات محیط زیستی

راهبردهای کیفی رسوب برای مقابله با بسیاری از نگرانی‌های محیط زیستی و واکنش به برنامه‌های نظارتی توسعه یافته‌اند [۲۹]. این راهبردها همچنین برای ارزیابی وسعت آلودگی رسوب یا برای اجرای اقدامات طراحی شده برای محدود کردن یا جلوگیری از آلودگی بیشتر، طبقه‌بندی نمونه‌های رسوبی در رابطه با پتانسیل مسمومیت آنها، اولویت‌بندی نواحی آلوده بر مبنای فراوانی و درجه نفوذ از راهبردها یا شناسایی مواد شیمیایی مسبب به‌کار برده می‌شوند [۱۲، ۳۰ و ۳۱]. در این مطالعه دو روش برای ارزیابی مخاطره اکولوژیکی رسوبات ساحلی خزر در محدوده شهرستان انزلی انتخاب شد: راهبردهای سازمان حفاظت محیط زیستی ایالت

فلوریدا^۱ یعنی سطح آثار آستانه‌ای^۲ و سطح آثار محتمل^۳ و همچنین روش دامنه پایین تأثیرات^۴ و دامنه متوسط تأثیرات^۵ [۲۲ و ۳۳]. داده‌های حاصل برای گستره پایین تأثیرات و گستره متوسط تأثیرات به ترتیب به‌عنوان غلظت‌های مربوط به دهمین و پنجاهمین درصد آثار مضر و TELs به‌عنوان میانگین هندسی درصد‌های پانزدهم و پنجاهم به ترتیب مرتبط با مجموعه غلظت‌های دارای اثرات مضر و مجموعه غلظت‌های بدون تأثیر محاسبه شده‌اند [۳۳]. همچنین PELs به‌عنوان میانگین هندسی درصد پنجاهم و هشتاد و پنجم به ترتیب مرتبط با مجموعه غلظت‌های دارای اثرات مضر و مجموعه غلظت‌های فاقد اثرات مضر برای ارگانسیم‌های ساکن رسوب منتج شده است. ERLs و TELs نماینده سطوح غلظت‌هایی هستند که زیر آنها، اثرات بیولوژیکی مضر در موجودات کفزی به‌ندرت مورد انتظار است. در مقابل ERM و PELs نشان‌دهنده غلظت‌هایی هستند که در مقادیر بالاتر از آنها اثرات بیولوژیکی مضر در موجودات کفزی مکرراً مورد انتظار است [۲].

مقایسه غلظت‌های PAHs با SQGs در جدول ۳ نشان داده

¹ Florida Department of Environmental Protection (FDEP)
² Threshold Effects Level (TELs)
³ Probable Effects Level (PELs)
⁴ Effects Range low (ERLs)
⁵ Effects Range Medium (ERMs)

جدول ۳- مقایسه غلظت ترکیبات PAHs در ایستگاه‌های ساحلی نمونه‌برداری شده با شاخص‌های SQGs

درصد ایستگاه‌های متجاوز از مقادیر شاخص TEL-PEL			TEL-PELSQGs (ng g ⁻¹ d.w.)	درصد ایستگاه‌های متجاوز از مقادیر شاخص ERL-ERM			SQGs ERL-ERM (ng g ⁻¹ d.w.)	PAHs
>PEL (درصد)	TEL-PEL (درصد)	<TEL (درصد)	>ERM (درصد)	ERL-ERM (درصد)	<ERL (درصد)			
۱۱	۶۷	۲۲	۳۴/۶-۳۹۱	-	۳۳	۶۷	۱۶۰-۲۱۰۰	NAPH
-	۱۰۰	-	۵/۸۷-۱۲۸	-	۵۶	۴۴	۴۴-۶۴۰	ACY
-	۸۹	۱۱	۶/۷۱-۸۸/۹	-	۵۶	۴۴	۱۶-۵۰۰	ACE
۳۳	۱۰۰	-	۲۱/۲-۱۴۴	-	۱۰۰	-	۱۹-۵۴۰	FLU
۲۲	۱۰۰	-	۸۶/۷-۵۴۴	-	۶۷	۳۳	۲۴۰-۱۵۰۰	PHE
-	۲۲	۷۸	۴۶/۹-۲۴۵	-	۱۱	۸۹	۸۵/۳-۱۱۰۰	ANT
-	۲۲	۷۸	۱۱۳-۱۴۹۴	-	-	۱۰۰	۶۰۰-۵۱۰۰	FLT
-	۳۳	۶۷	۱۵۳-۱۳۹۸	-	-	۱۰۰	۶۶۵-۲۶۰۰	PYR
-	۱۱	۸۹	۱۰۸-۸۴۶	-	۱۱	۸۹	۳۸۴-۲۸۰۰	CHR
-	-	۱۰۰	۷۴/۸-۶۹۳	-	-	۱۰۰	۲۶۱-۱۶۰۰	BaA
-	۱۰۰	-	۶/۲۲-۱۳۵	-	۱۱	۸۹	۶۳/۴-۲۶۰	DahA
-	۲۲	۷۸	۸۸/۸-۷۶۳	-	-	۱۰۰	۴۳۰-۱۶۰۰	BaP
-	-	-	-	-	۲۲	۷۸	۴۰۲۲-۴۴۷۹۲	ΣPAHs

شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، مجموع غلظت‌های PAHs در ایستگاه‌های S₅ و S₉ متجاوز از مقادیر گستره پایین آثار است. با این حال غلظت ترکیبات انفرادی PAH در هیچ یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری بالاتر از ERMs نیست؛ اما درصد بالایی از این ترکیبات، سطوح غلظت بیشتری در برخی از ایستگاه‌های ساحلی نسبت به ERLs دارند. برای مثال فلورن در همه ایستگاه‌ها متجاوز از این شاخص است که نشان دهنده احتمال وقوع آثار منفی برای موجودات زنده ساکن رسوب است. همچنین در اغلب ایستگاه‌ها غلظت ترکیبات آسفیتیلن، آسفنتن و فنانترن متجاوز از ERLs به دست آمد. در مقابل سطح ترکیبات فلورانتن، پیرن، بنزو (a) آنتراسن و بنزو (a) پیرن، در همه ایستگاه‌ها کمتر از ERLs مشاهده شد. در نتیجه احتمال وقوع آثار مضر از نظر این ترکیبات برای موجودات زنده ساکن رسوب بسیار کم است. در کل در رابطه با شاخص ERLs/ERMs، اغلب ترکیبات انفرادی در درصد بالایی از ایستگاه‌ها در طبقه حداقل آثار مضر قرار می‌گیرند؛ اما در مقایسه با روش TEls/PELs، غلظت ترکیبات آسفیتیلن، فلورن، فنانترن و دی بنزو (ah) آنتراسن در همه ایستگاه‌ها بیشتر از TEls برای موجودات زنده بودند. همچنین ترکیبات نفتالن و آسفنتن در اغلب ایستگاه‌ها بالاتر از TEls بودند. حتی غلظت برخی ترکیبات شامل نفتالن، فلورن و فنانترن به ترتیب در ۱۱ درصد، ۳۳ درصد و ۲۲ درصد ایستگاه‌ها بالاتر از PELs به دست آمد که در این سطوح احتمال وقوع آثار منفی بسیار زیاد است و رسوب، سمی پیش‌بینی می‌شود. تنها ترکیب بنزو (a) آنتراسن در همه ایستگاه‌ها زیر حد TEls تعیین شد. ترکیبات آنتراسن، فلورانتن، پیرن، کرایزن، بنزو (a) آنتراسن و بنزو (a) پیرن همچنین در اغلب ایستگاه‌ها زیر حد TEls مشاهده شدند.

مقادیر TEls یا ERLs و PELs یا ERMs سه رنج غلظت را برای مواد شیمیایی تعریف می‌کنند: غلظت‌هایی که به ندرت؛ یعنی زیر ERLs یا TEls، گاهی؛ یعنی بالای ERLs یا TEls، اما زیر ERMs یا PELs و مکرراً یعنی؛ بالای PELs یا ERMs، منجر به بروز آثار مضر می‌شوند. از لحاظ این طبقه‌بندی در مقایسه با دستورالعمل ERLs/ERMs ترکیباتی که در اغلب ایستگاه‌ها در گستره ERLs-ERMs قرار می‌گیرند، شامل آسفیتیلن، آسفنتن، فلورن و فنانترن هستند که در این دامنه گاهی آثار مضر مشاهده می‌شود و سایر ترکیبات در اغلب ایستگاه‌ها زیر ERLs یعنی در طبقه مشاهده نادر آثار مضر قرار می‌گیرند؛ اما بر طبق راهبرد TEls/PELs، نیمی از ترکیبات شامل نفتالن، آسفیتیلن، آسفنتن، فلورن، فنانترن و دی بنزو (ah) آنتراسن در اغلب ایستگاه‌ها، در گستره TEls-PELs قرار می‌گیرند. همچنین سه ترکیب نفتالن، فلورن و فنانترن در طبقه وقوع مکرر آثار مضر قرار می‌گیرند. در

کل PAHs با بیشترین احتمال ایجاد آثار مضر، به ترتیب شامل فلورن، فنانترن، آسفیتیلن، آسفنتن و دی بنزو (ah) آنتراسن بودند که در اغلب ایستگاه‌ها بالای گستره پایین آثار بیولوژیکی مضر (ERLs/TEls) قرار گرفتند. این ترکیبات می‌توانند منجر به بروز مسمومیت حاد برای موجودات زنده شوند. در مقابل ترکیبات آنتراسن، فلورانتن، پیرن، کرایزن، بنزو (a) آنتراسن و بنزو (a) پیرن در اغلب ایستگاه‌ها زیر حد ERLs/TEls تشخیص داده شدند. با توجه به نتایج حاصل شده و آثار حاد سمی برای برخی ترکیبات انفرادی PAH، اتخاذ عملکرد مدیریتی مناسب، برای حفظ موجودات زنده، لازم و ضروری است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با تکیه بر راهبرد TEls/PELs، احتمال وقوع اختلالات بیولوژیکی برای موجودات کفزی و به تبع آن برای سایر موجودات زنده آن شبکه غذایی و از جمله انسان کمتر است. از دلایل حصول نتایج متفاوت، روش اقتباس متفاوت برای این دو راهبرد است؛ زیرا راهبردهای ERLs/ERMs تنها از داده‌های مربوط به آثار مضر استخراج شده‌اند، در حالی که راهبردهای TEls/PELs، از هر دو مجموعه داده‌های مربوط به آثار مضر و داده‌های مربوط به عدم مشاهده آثار مضر در موجودات زنده آبی ناشی شده‌اند [۱۲]. بنابراین، شاخص TEls/PELs، راهبرد مناسب‌تری برای محافظت از سلامت حیات آبی است.

۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه کنونی، غلظت ترکیبات PAH در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر در مقایسه با مطالعات دیگر صورت گرفته در دریای خزر، در گستره متوسط - زیاد قرار گرفت. پروفایل این ترکیبات در همه ایستگاه‌های مطالعه شده نسبتاً مشابه و ترکیبات فنانترن و متیل فنانترن، هیدروکربن‌های غالب در تمامی منطقه بودند. به کارگیری شاخص‌های متعدد برای تعیین منشأ ترکیبات PAH و همچنین درصد بالای ترکیبات با وزن مولکولی کم (بیش از ۶۰ درصد) در همه ایستگاه‌های مطالعه شده، منشأ نفتی (پتروژنیک) را نشان داد.

ریزش‌های نفتی، تراوش ناشی از کشتی‌ها، تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی و همچنین فعالیت‌های پالایش و استخراج نفت و مجتمع پتروشیمی در کشور آذربایجان، می‌توانند منابع احتمالی برای این آلودگی باشند. در مقایسه با راهبردهای کیفی رسوب به کار رفته، غلظت مجموع PAHs در اغلب ایستگاه‌ها، به استثنای ایستگاه‌های S₇ و S₉، زیر محدوده ERMs گزارش شد. همچنین غلظت اغلب ترکیبات انفرادی PAH در مقایسه با راهبرد ERLs/ERMs در درصد بالایی از ایستگاه‌ها سطوح کمتر از ERLs (مشاهده نادر آثار مضر برای موجودات آبی) داشتند. در

۵- قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۰-۱۳۹۱ است که با حمایت و همکاری دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

مقایسه با راهبرد TELs/PELs، غلظت نیمی از ترکیبات سطوح بیشتری را نسبت به TELs نشان دادند که در این حالت احتمال نسبتاً بالایی برای مشاهده آثار سمی حاد در موجودات زنده وجود دارد. بنابراین با توجه به نتایج این مطالعه و مطالعات پیشین، پایش منظم هیدروکربن های نفتی در سواحل جنوبی دریای خزر ضروری است.

۶- مراجع

1. Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., and Quan, X. (2011). "Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xihe River, an urban river in China's Shenyang City: Distribution and risk assessment." *J. of Hazardous Materials*, 186(2/3), 1193-1199.
2. Bicego, M.C., Taniguchi, S., Yogui, G.T., Montone, R.C., da Silva, D.A.M., Lourenco, R.A., de Castro Martins, C., Sasaki, S.T., Pellizari, V.H., and Webe, R.R. (2006). "Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and Sao Vicente Estuary System, Sao Paulo, Brazil." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 52(12), 1804-1816.
3. Trabelsi, S., and Driss, M.R. (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in superficial coastal sediments from Bizerte Lagoon, Tunisia." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 50(3), 344-348.
4. Ibbotson, J., and Ibadon, A.O. (2010). "Origin and analysis of aliphatic and cyclic hydrocarbons in northeast United Kingdom coastal marine sediments." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 60(7), 1136-1141.
5. Commendatore, M.G., Nievas, M.L., Amin, O., and Esteves, J.L. (2011). "Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina)." *J. of Marine Environmental Research*, 74(0), 20-31.
6. Shataee Juybari, Sh., and Malek, J. (2005). "Investigation of the natural land scape and land use changes of the southern coasts of the Caspian Sea. using aerial photographs and GIS (Case study: Coastal city of Noor)." *J. of Geographical Research*, 37(51), 95-105.
7. Pour kazemi, M. (2008). "Living resources of the Caspian Sea and Tehran convention." *J. of Central Eurasia Studies*, 1(1), 1-20. (In Persian)
8. Shahrban, M., and Etemad Shahidi, A. (2009). "Determination of water quality of the Caspian Sea southern coasts using OECD and TRIX indexes." *J. of Environmental Sciences and Technology*, 11(3), 193-204. (In Persian)
9. Tolosa, I., De Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J., and Cattini, C. (2004). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 48(1/2), 44-60.
10. Nabizadeh, R., Binesh Barahmand, M., Nadafi, K., and Mesdaghinia, A. (2012). "Qualitative analysis of coastal waters in the Caspian Sea in Guilan Province: Determining the environmental health indicators in swimming areas." *The J. of Mazandaran University of Medical Sciences*, 22(88), 41-52. (In Persian)
11. Parizanganeh, A., and Chris Lakhan, V. (2007). "A Survey of heavy metal concentrations in the surface sediments the Iranian coast of the Caspian Sea." *J. of Water and Wastewater*, 63, 2-12. (In Persian)
12. Long, E.R., and MacDonald, D.D. (1998). "Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems." *J. of Human and Ecological Risk Assessment*, 4(5), 1019-1039.
13. Abessi, A., and Saeedi, M. (2010). "The origin of oil hydrocarbons in southern coastal sediments of the Caspian Sea in vicinity of Golestan and Mazandran province." *J. of Environmental Studies*, 36(55), 43-58. (In Persian)
14. Mohammadi Zadeh, C., Saify, A., and Shalihar, H. (2010). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) along the Eastern Caspian Sea Coast." *Global J. of Environmental Research*, 4(2), 59-63. (In Persian)
15. Zakaria, P.M., Okuda, T., and Takada, H. (2001). "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the coasts of Peninsular Malaysia: Applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 42(12), 1357-1366.

16. Riyahi Bakhtiari, A., Zakaria, M.P., Yaziz M.I., Lajis, M.N.H., Bi, X., and Rahim, M.C.A. (2009). "Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons." *J. of Applied Geochemistry*, 24(9), 1777-1787.
17. Riyahi Bakhtiari, A., Zakaria, M.P., Yaziz, M.I., Lajis, M.N.H., and Bi, X. (2011). "Variations and origins of aliphatic hydrocarbons in sediment cores from Chini Lake in Peninsular Malaysia." *J. of Environmental Forensics*, 12(1), 79-91.
18. Dean, W.E. (1974). "Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods." *J. of Sedimentary Research*, 44(1), 242-248.
19. Veres, D.S. (2002). "A comparative study between loss on ignition and total carbon analysis on mineralogenic sediments." *J. of Studia Universitatis Babe-Bolyai, Geologia*, 47(1), 171-182.
20. Santisteban, J.I., Mediavilla, R., Lopez-Pamo, E., Dabrio, C.J., Zapata, M.B.R., Garcia, M.J.G., Castano, S., and Martínez-Alfaro, P.E. (2004). "Loss on ignition: A qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments." *J. of Paleolimnology*, 32(3), 287-299.
21. Tam, N.F.Y., Ke, L., Wang, X.H., and Wong, Y.S. (2001). "Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps." *J. of Environmental Pollution*, 114(2), 255-263.
22. Soclo, H.H., Garrigues, P.H., and Ewald, M. (2000). "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 40(5), 387-396.
23. Gogou, A.I., Apostolaki, M., and Stephanou, E.G. (1998). "Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis." *J. of Chromatography A*, 799(1), 215-231.
24. Lü, X., and Zhai, S. (2005). "Sources and transport of hydrocarbons in sediments from the Changjiang river Estuary, China." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 50(12), 1738-1744.
25. Boitsov, S., Jensen, H.K.B., and Klungsøyr, J. (2009). "Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of south-western Barents Sea." *J. of Marine Environmental Research*, 68(5), 236-245.
26. Leite, N.F., Peralta Zamora, P., and Grassi, M.T. (2011). "Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil." *J. of Environmental Sciences*, 23(6), 904-911.
27. Wu, Y., Zhang, J., Mi, T.Z., and Li, B. (2001). "Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea." *J. of Marine Chemistry*, 76(1), 1-15.
28. Hu, G., Luo, X., Li, F., Dai, J., Guo, J., Chen, S., Hong, C., Mai, B., and Xu, M. (2010). "Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake, North China: Concentrations, sources profiles and potential risk." *J. of Environmental Sciences*, 22(2), 176-183.
29. Burton, J.G.A. (2002). "Sediment quality criteria in use around the world." *J. of Limnology*, 3(2), 65-76.
30. MacDonald, D.D. (1994). *Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters. volume 1-development and evaluation of the sediment quality assessment guidelines*, Report Prepared for Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, FL.
31. McCready, S., Birch, G.F., and Long, E.R. (2006). "Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity-A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines." *J. of Environment International*, 32(4), 455-465.
32. Long, E.R., and Morgan, L.G. (1990). "The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program." NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, Washington, 175 pp 1 Appendices.
33. Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., and Calder, F.D. (1995). "Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments." *J. of Environmental Management*, 19(1), 81-97.